

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3445848 A1**

⑤1 Int. Cl. 4:
C 04 B 35/48
C 04 B 35/49
A 61 K 6/10

⑳ Aktenzeichen: P 34 45 848.4
㉑ Anmeldetag: 15. 12. 84
㉒ Offenlegungstag: 19. 6. 86

DE 3445848 A1

1986 JUN 19

㉑ Anmelder:
Shera Chemie-Technik GmbH, 2844 Lemförde, DE

㉒ Vertreter:
Stenger, A., Dipl.-Ing.; Watzke, W., Dipl.-Ing.; Ring,
H., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

㉓ Erfinder:
Grill, Günther, 2844 Lemförde, DE; Nowack, Norbert,
Prof. Dr.-Ing., 4156 Willich, DE

⑤4 Gußeinbettmasse und Gußfeineinbettmasse

Die Erfindung betrifft eine Gußeinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsgußteile insbesondere in der Dentaltechnik mit dem Keramik-System $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ sowie eine Gußfeineinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsgußteile insbesondere in der Dentaltechnik mit keramischen Bestandteilen als dünner Überzug für das Modell des zu gießenden Legierungsgußteils, wobei der Überzug als Primärschicht für den weiteren Auftrag einer gewöhnlichen Gußeinbettmasse als Sekundärschicht zur Herstellung der endgültigen Gußform dient. Um Einbettmassen zu schaffen, mit denen sich Gußformen herstellen lassen, die Legierungsgußteile mit einer geringen Oberflächenrauigkeit ermöglichen, wird die Zugabe eines die Liquidustemperaturen des Keramik-Systems erhöhenden und die Hochtemperaturoxidation des Legierungsgußteils erniedrigenden Stoffes vorgeschlagen. Dieser Stoff kann Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder Titan(IV)-oxide (TiO_2 (Anatas und/oder Rutil)) sein.

DE 3445848 A1

Unser Zeichen: 25 566

Datum: 14. Dezember 1984

3445848

SHERA-Chemietechnik GmbH
2844 Brockum-Lemförde, Sonnenstraße 25

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Gußeinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungs-
gußteile insbesondere in der Dentaltechnik mit dem Keramik-
System $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$,
gekennzeichnet durch
die Zugabe eines die Liquidustemperaturen des Keramik-Systems
erhöhenden und die Hochtemperaturoxidation des Legierungs-
gußteils erniedrigenden Stoffes.
2. Gußeinbettmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die
Zugabe von Zirkonsilikat (ZrSiO_4).
3. Gußeinbettmasse nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil an Zirkonsilikat (ZrSiO_4) im Keramik-System
3 bis 35 Gew.-% beträgt.
4. Gußeinbettmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die
Zugabe von Titan(IV)-oxiden (TiO_2 (Anatas und/oder Rutil)).
5. Gußeinbettmasse nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß der Anteil an Titan(IV)-oxiden (TiO_2 (Anatas und/oder
Rutil)) im Keramik-System 3 bis 30 Gew.-% beträgt.
6. Gußeinbettmasse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch die
Zugabe von Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und Titan(IV)-oxiden
(TiO_2 (Anatas und/oder Rutil)).

7. Gußeinbettmasse nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und Titan(IV)-oxiden (TiO_2 (Anatas und/oder Rutil)) 3 bis 30 Gew.-% beträgt.
8. Gußfeineinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsgußteile insbesondere in der Dentaltechnik mit keramischen Bestandteilen als dünner Überzug für das Modell des zu gießenden Legierungsgußteils, wobei der Überzug als Primärschicht für den weiteren Auftrag einer gewöhnlichen Gußeinbettmasse als Sekundärschicht zur Herstellung der endgültigen Gußform dient, gekennzeichnet durch die Zugabe eines die Hochtemperaturoxidation des Legierungsgußteils erniedrigenden Stoffes.
9. Gußfeineinbettmasse nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Zirkonsilikat (ZrSiO_4) als keramischer Bestandteil.
10. Gußfeineinbettmasse nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch Titan(IV)-oxide (TiO_2) als keramischer Bestandteil.
11. Gußfeineinbettmasse nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch eine Mischung von Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und Titan(IV)-oxiden (TiO_2) als keramischer Bestandteil.
12. Gußfeineinbettmasse nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch eine Mischung von an sich bekannten Keramikoxiden (Korund, Siliziumdioxid-Modifikationen, Chrom(III)-oxid, Spinelle des Typs $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ etc.) und Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder Titan(IV)-oxiden (TiO_2).
13. Gußfeineinbettmasse nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder Titan(IV)-oxiden (TiO_2) in der Mischung 5 bis 100 Gew.-% beträgt.

Unser Zeichen: 25 566

Datum: 14. Dezember 1984

3445848

SHERA-Chemietechnik GmbH
2844 Brockum-Lemförde, Sonnenstraße 25

Gußeinbettmasse und Gußfeineinbettmasse

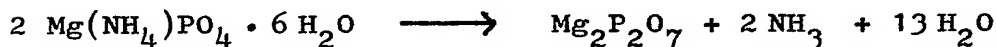
Die Erfindung betrifft eine Gußeinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsgußteile insbesondere in der Dentaltechnik mit dem Keramik-System $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ sowie eine Gußfeineinbettmasse zum Herstellen von Gußformen für Legierungsgußteile insbesondere in der Dentaltechnik mit keramischen Bestandteilen als dünner Überzug für das Modell des zu gießenden Legierungsteils, wobei der Überzug als Primärschicht für den weiteren Auftrag einer gewöhnlichen Gußeinbettmasse als Sekundärschicht zur Herstellung der endgültigen Gußform dient.

In der Dentaltechnik werden Prothetikteile, wenn diese individuell für jeden Patienten hergestellt werden müssen, aus Legierungen gefertigt, indem entsprechende Gußformen geschaffen werden, in die die flüssigen Legierungen gegossen werden. Nach dem Erhärten der Legierung wird die Gußform entfernt und man erhält das Legierungsgußteil.

Die derzeit gebräuchlichen Gußeinbettmassen zur Herstellung der Gußformen sind auf der Basis Magnesit (MgO) - Siliziumdioxid (SiO_2) - Modifikationen (Quarze, Cristobalit, Tridymit und amorphes SiO_2) aufgebaut. Als Binder zur Herstellung der endgültigen und fertigen Gußeinbettmassen wird in der Dentaltechnik Monoammoniumphosphat verwendet. Die Abbindung und die Herstellung einer Gußform findet dadurch statt, daß das Monoammoniumphosphat mit überschüssigem Magnesit (MgO) beim Anrühren der Gußeinbettmasse mit wasserhaltigen Flüssigkeiten

4.

zu Magnesiumammoniumphosphat ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) reagiert. Das sich beim Anrühren bildende Magnesiumammoniumphosphat ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) wird exotherm gebildet und ist schwerlöslich. Auf Grund seiner kristallinen Morphologie verbindet es die keramischen Pulverbestandteile zu einer festen Rohling-Gußform. Durch weiteres Erhitzen der Rohling-Gußform, beispielsweise in einem Ofen, bis auf 1000°C wird die Gußform entwässert und gesintert. Bei diesen Prozessen geht das Magnesiumammoniumphosphat ($\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) stufenweise in die Verbindung Magnesiumpyrophosphat ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) über:



Da in den Gußeinbettmassen ein stöchiometrischer Magnesit-Überschuß vorliegt, sind in der gesinterten Gußform $\text{MgO-Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7\text{-SiO}_2$ -Partikel heterogen verteilt. Es entsteht somit das Keramik-System $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$.

Neben den Gußeinbettmassen gibt es noch Gußfeineinbettmassen, die sich von den Gußeinbettmassen dadurch unterscheiden, daß bei der Herstellung der Gußform ein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist. Bei Anwendung der Gußfeineinbettmasse wird ein Wachsmo­dell des späteren Hohlraums der Gußform für den Legierungsguß mit der Gußfeineinbettmasse überzogen. Dabei wird eine Suspension (z.B. eine Wassersuspension) der keramischen Bestandteile, aus der die Gußfeineinbettmasse besteht (Partikelgrößen $500\text{ }\mu\text{m}$ bis $1\text{ }\mu\text{m}$), beispielsweise mit einem Pinsel auf das Wachsmo­dell aufgetragen und so mit einer Schicht ummantelt. (Primärschicht). Das Wachsmo­dell mit der eingetrockneten Keramikpartikelschicht wird anschließend mit einer gewöhnlichen Gußeinbettmasse umgossen und so die Gußform hergestellt (Sekundärschicht). Durch Erwärmen fließt das Wachs aus der Gußform heraus und hinterläßt den Hohlraum, der später von der Gußlegierung ausgefüllt wird.

In der Dentaltechnik werden aus Gründen der Kostenersparnis edelmetallreduzierte oder edelmetallfreie Metall-Legierungen in zunehmendem Maße verwendet (z.B. Co-Cr-, Co-Cr-Ni-, Cr-Ni-, Fe-Ni-Cr-Basislegierungen). Die Gußformen sind aus den Materialien $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 - \text{SiO}_2$ aufgebaut. Die Gießtemperatur der genannten Legierungssysteme liegt zwischen 1350°C und 1600°C . Diese Gießtemperatur liegt zwischen der Gußform und der Legierung im Augenblick des Vergießens an. Da $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mehrere eutektische Umwandlungstemperaturen besitzen (nämlich bei 1282°C und 1325°C), durchlaufen insbesondere die Partikel-sorten $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, die in der Gußeinbettmasse vorhanden sind, beim Gußvorgang Umwandlungen. Die Gußeinbettmasse wird beim Überschreiten dieser Temperaturen an der Phasengrenze Gußeinbettmasse / flüssige Legierung weich, weil die genannten eutektischen Temperaturen überschritten werden. Die Gußeinbettmasse gibt an mikroskopisch erkennbaren und verteilten Kontaktstellen Gußeinbettmasse / flüssige Legierung dem mechanischen Druck nach. Durch diese partielle Verflüssigung der Gußeinbettmasse im Augenblick des Vergießens kommt es zu kleinen lokalen Einbrüchen der Legierung in die Gußeinbettmasse. Bestehende feste keramische Bestandteile (SiO_2 und Silikate) werden ummantelt.

Die Folge ist zum einen eine hohe Oberflächenrauigkeit der Legierungsgußteile, so daß diese nachgearbeitet werden müssen. Die Präzision der Gußteile wird vermindert, was so weit führen kann, daß Gußteile entstehen, die nicht verwendet werden können. Zum anderen greift die teilweise verflüssigte Einbettmasse an der Phasengrenze Einbettmasse / flüssige Legierung die Oxidhaut der Legierung an, schließt diese auf und verstärkt so die Hochtemperaturoxidation. Die Legierung besitzt eine auf der Oberfläche veränderte Zusammensetzung, so daß die Korrosionsbeständigkeit solcher Gußteile vermindert wird.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Einbettmassen zu schaffen, mit denen sich Gußformen herstellen lassen, die Legierungsgußteile mit einer geringen Oberflächenrauigkeit ermöglichen.

Als Lösung dieser Aufgabe wird die Zugabe eines die Liquidustemperaturen des Keramik-Systems erhöhenden und die Hochtemperaturoxidation des Legierungsgußteils erniedrigenden Stoffes vorgeschlagen. Dieser Stoff kann Zirkonsilikat (ZrSiO_4) mit vorzugsweise einem Anteil von 3 bis 35 Gew.-%, Titan(IV)-oxide (TiO_2 (Anatas und/oder Rutil)) mit vorzugsweise einem Anteil von 3 bis 30 Gew.-% oder eine Mischung von Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und Titan(IV)-oxiden (TiO_2 (Anatas und/oder Rutil)) mit vorzugsweise einem Anteil von 3 bis 30 Gew.-% sein. Bei den Gußfeineinbettmassen wird weiterhin als Zugabe eine Mischung von an sich bekannten Keramikoxiden (Korund, Siliziumdioxid-Modifikationen, Chrom(III)-oxid, Spinelle des Typs $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ etc.) und Zirkonsilikat und/oder Titan(IV)-oxiden (TiO_2) vorgeschlagen, wobei vorzugsweise der Anteil an Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder Titan(IV)-oxiden (TiO_2) in der Mischung 5 bis 100 Gew.-% beträgt.

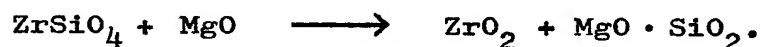
Durch den Zusatz von Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder Titan(IV)-oxiden (TiO_2) zu den Einbettmassen wird die Oberflächenrauigkeit der Legierungsgußteile stark herabgesetzt, so daß sich ein Nachschleifen der Gußteile erübrigt. Die Präzision der Gußteile erhöht sich somit. Zudem wird der Mechanismus zur Hochtemperaturoxidation der Legierung im Augenblick des Gußprozesses stark reduziert, so daß die Legierung auf der Oberfläche die gleiche Zusammensetzung besitzt wie im Innern der Legierung. Die Oxidhaut (im wesentlichen Chrom(III)-oxid bei hochchromhaltigen Legierungen), die aus dem Hochtemperaturangriff der Einbettmasse zusammen mit Luft auf die flüssige Legierung (Cr-Co, 1500°C) entsteht, kann durch den Zirkonsilikat-Zusatz um durchschnittlich 70 bis 90% vermindert werden. Das Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und das kristallographisch verwandte Titan(IV)-

oxid (TiO_2 , Rutil) wirken auf die Legierungsgußteile beim Gußprozeß als Hochtemperaturkorrosions-Inhibitoren. Bei den Gußformen mit einer Gußfeineinbettmasse besteht ein unmittelbarer Kontakt zwischen der Gußform und der Legierung nur über die Zirkonsilikat- und/oder Titan(IV)-oxidhaltige Primärschicht. Insgesamt ist somit eine gleichbleibende Verarbeitung von Dentallegierungen zu hochwertigen Prothetik-Teilen mit hohen Oberflächengüten unter variablen Herstellungsbedingungen möglich.

Die Wirkung von Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder Titan(IV)-oxiden beruht auf folgenden Faktoren:

Das Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und das Titan(IV)-oxid (TiO_2 , Rutil) sind hochschmelzende Stoffe. Zirkonsilikat (ZrSiO_4) ist eine inkongruent schmelzende Verbindung, die bei $1775^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$ schmilzt. Titan(IV)-oxid (TiO_2 , Rutil) schmilzt bei $1830^\circ\text{C} \pm 30^\circ\text{C}$. Durch das Aufnehmen von Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder Titan(IV)-oxid (TiO_2 , Rutil) in das Keramik-System $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ steigen die Liquidustemperaturen an und die partielle Verflüssigung des keramischen Verbundes wird wesentlich verringert.

ZrSiO_4 reagiert bei Temperaturen ab 1200°C mit dem freien Magnesit (MgO) in der folgenden Weise:



Hierdurch wird die MgO -Aktivität in der Gußeinbettmasse vermindert. Das $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ alleine besitzt einen wesentlich höheren Schmelzpunkt von 1382°C als ein Gemisch $\text{MgO} - \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

TiO_2 bindet ebenfalls MgO zu hochschmelzenden Titanaten ab. Die Liquidustemperaturen der Gußeinbettmasse werden angehoben.

Ein Zusammenbrechen der Gußeinbettmasse an der Phasengrenze Gußeinbettmasse / flüssige Legierung wird durch das Zirkonsilikat (ZrSiO_4) und/oder das Titan(IV)-oxid (TiO_2) vermieden. Diese Formstabilität ist der Grund für die außergewöhnlich glatte Oberfläche der Legierungsgußteile.

Das Zirkonsilikat (ZrSiO_4), das aus dem Zirkonsilikat (ZrSiO_4) freigesetzte Zirkondioxid (ZrO_2) und das Titan(IV)-oxid (TiO_2) werden in die Zunderschichten (Oxidationsprodukte der Legierung) eingebaut. Die Zunderschicht wird folglich durch das Zirkondioxid (ZrO_2) und das Titan(IV)-oxid (TiO_2) dotiert. In der Regel bestehen solche Zunderschichten aus Chrom(III)-oxid oder auch aus Chrom(III)-oxid-Spinellen, wenn die Legierung eine Chrombasislegierung ist. Es ist für die Paßgenauigkeit eines Gußerzeugnisses von Bedeutung, daß diese Zunderschicht nach dem Vergießen nicht weiter wächst und damit die Geometrie von Präzisionsgüssen nicht verändert wird. Durch die Dotierung mit Zr(IV)- und Ti(IV)-Ionen wird die Oxidationsgeschwindigkeit der Legierung herabgesetzt. Die Gründe liegen in der Veränderung der Defektstruktur der Zunderschichten und dem damit gehemmten Sauerstofftransport-Mechanismus. ZrO_2 und TiO_2 kann man als Hochtemperaturkorrosions-Inhibitoren bezeichnen.

Ein weiterer Grund für die besondere Eignung von ZrSiO_4 und dem dem ZrSiO_4 strukturell verwandten TiO_2 für den Einsatz in Gußeinbettmassen und Gußfeineinbettmassen liegt in dem Wärmeleitungsverhalten von ZrSiO_4 . Dieses besitzt bei 1200°C eine Wärmeleitfähigkeit von $9 \cdot 10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$, während Siliziumdioxid-Modifikationen bei der gleichen Temperatur nur eine Wärmeleitfähigkeit von $4 \cdot 10^{-3} \text{ cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ besitzen. Ersetzt man in einer Gußeinbettmasse oder Gußfeineinbettmasse SiO_2 durch ZrSiO_4 , so wird die Wärmeleitfähigkeit erhöht. Die zeit- und temperaturabhängigen Umwandlungsreaktionen und Verzunderungsreaktionen werden in ihren Ausmaßen gemindert.

In den Bildern sind Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) dargestellt und zeigen die Oberfläche einer Co-Cr-Dentallegierung, die einmal in einer herkömmlichen Gußform der Keramik-Systems $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ vergossen wurde (Bilder 1 bis 4) und die zum anderen in einer erfindungsgemäßen Gußform des Systems $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrSiO}_4$ vergossen wurde (Bilder 5 bis 7).

- Bild 1: REM-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung;
sie zeigt die Oberfläche einer Co-Cr-Dentallegierung,
die bei 1500°C in einer Gußform des Keramik-Systems
 $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ vergossen wurde;
erkennbar sind starke Oberflächenfehler infolge von
Reaktionen zwischen der Legierung und der Gußeinbett-
masse, wobei insbesondere Löcher und Schmelzperlen
sichtbar sind;
- Bild 2: REM-Aufnahme mit 100-facher Vergrößerung;
gleiche Bedingungen wie bei Bild 1;
durch die Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit sind
Vertiefungen erkennbar;
- Bild 3: REM-Aufnahme mit 300-facher Vergrößerung;
gleiche Bedingungen wie bei Bild 1;
sie zeigt eine Detailvergrößerung von typischen Oberflä-
chenfehlern;
- Bild 4: REM-Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung;
gleiche Bedingungen wie bei Bild 1;
sie zeigt weitere Vergrößerung von Oberflächenfehlern,
insbesondere die Mikrorauigkeit der Dentallegierung;
- Bild 5: REM-Aufnahme mit 20-facher Vergrößerung;
sie zeigt, wie bei den Bildern 1 bis 4, die Oberfläche
einer Co-Cr-Dentallegierung, die bei 1500°C allerdings
in einer erfindungsgemäßen Gußform des Systems $\text{MgO} -$
 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZrSiO}_4$ (12% ZrSiO_4) vergossen wurde;
erkennbar ist gegenüber Bild 1 die starke Reduzierung
von Oberflächenfehlern und die getreue Abdruckbildung
des Gußobjekts;
- Bild 6: REM-Aufnahme mit 100-facher Vergrößerung;
gleiche Bedingungen wie bei Bild 5;
im Vergleich zu Bild 2 ist erkennbar, daß die Zahl
der Oberflächenfehler stark herabgesetzt ist und die
Oberflächenrauigkeit vermindert ist;
- Bild 7: REM-Aufnahme mit 1000-facher Vergrößerung;

~~10~~

gleiche Bedingungen wie bei Bild 5;
im Vergleich zu Bild 4 ist eine starke Reduzierung
von Oberflächenfehlern zu erkennen, wobei praktisch
keine Kraterbildung mehr auftritt.

- M -
- Leerseite -

34 45 848

C 04 B 35/48

15. Dezember 1984

19. Juni 1986

- 15 -

- 15 -

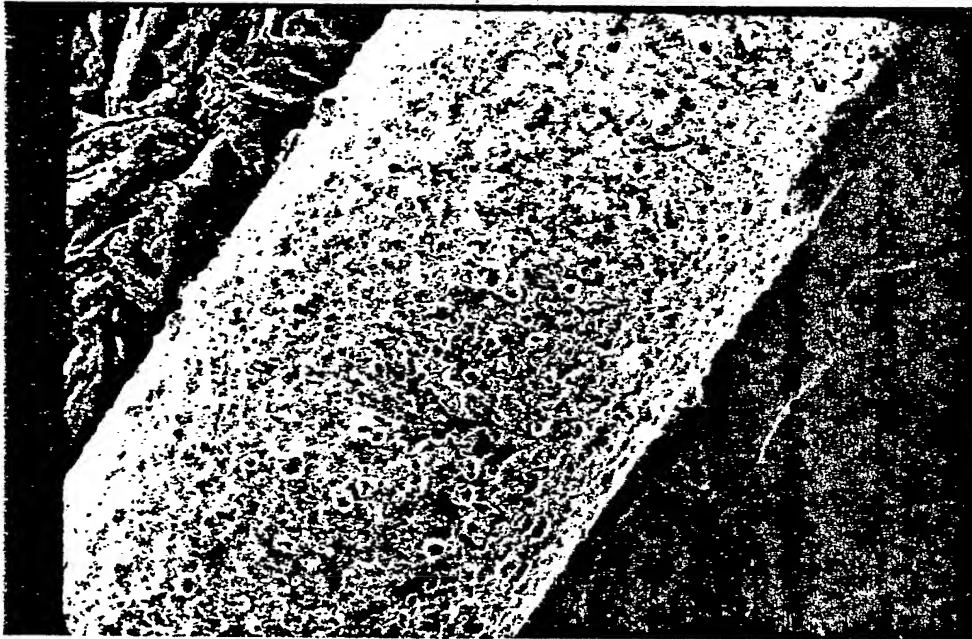


Bild 1

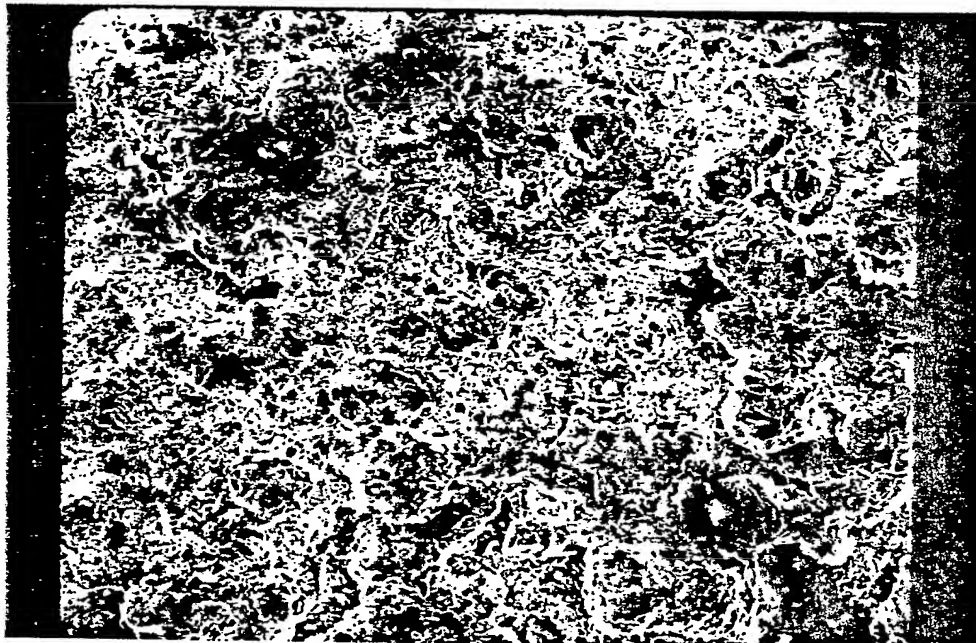


Bild 2



Bild 3

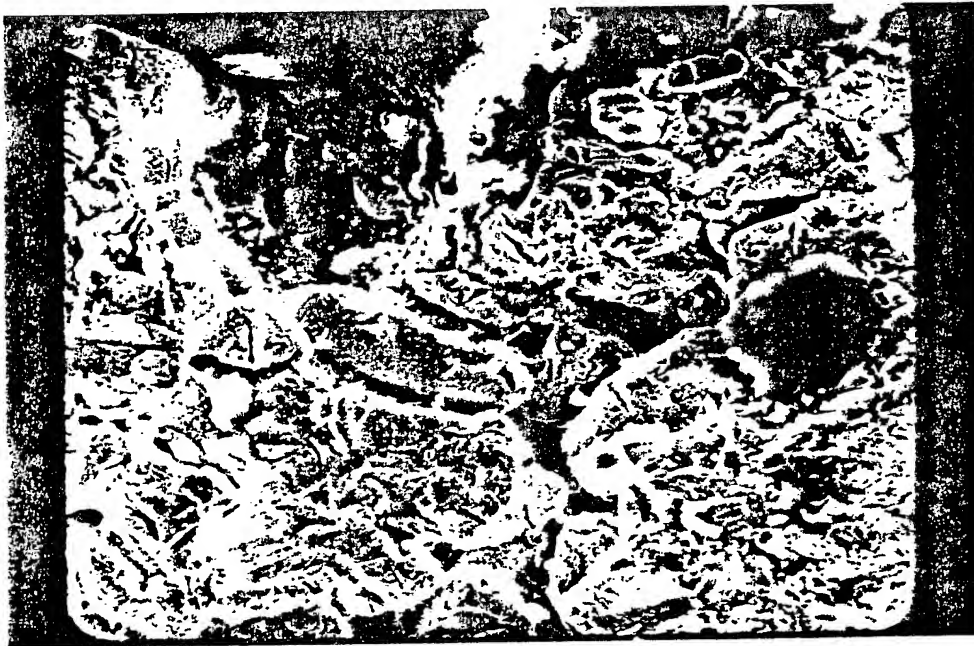


Bild 4



Bild 5

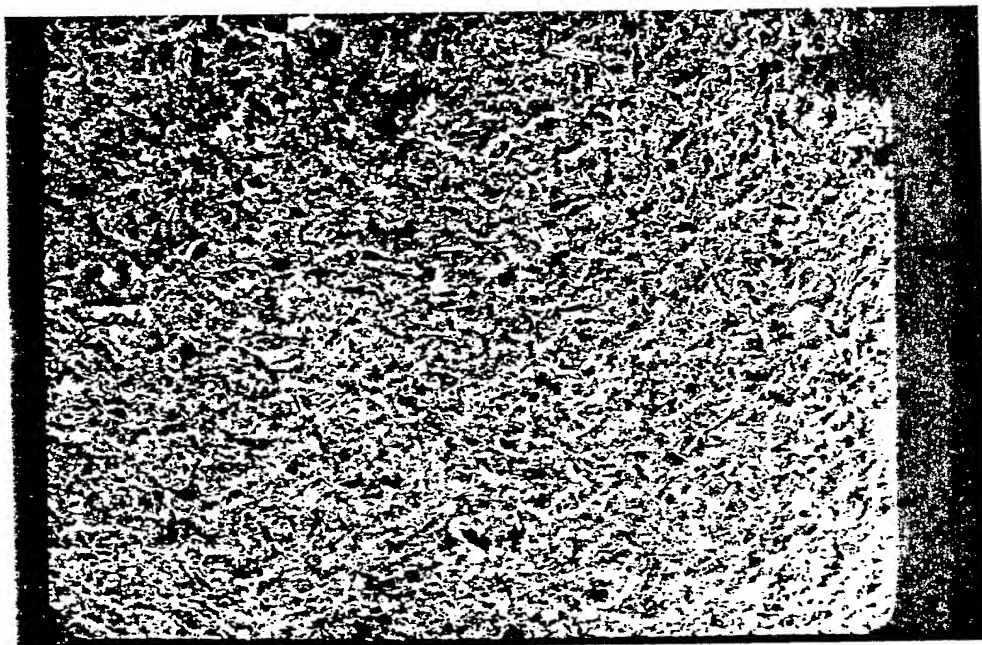


Bild 6



Bild 7